BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS

DER

AZONIUMVERBINDUNGEN.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

WILHELM HELWIG

AUS MANNHEIM.

DR. HAAS'SCHE DRUCKEREI MANNHEIM

1899.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS

DER

AZONIUMVERBINDUNGEN.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT BASEL

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

WILHELM HELWIG

AUS MANNHEIM.

DR. HAAS'SCHE DRUCKEREI MANNHEIM

1899.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor J. J. HUMMEL

Yorkshire College

LEEDS

in Dankbarkeit

gewidmet.

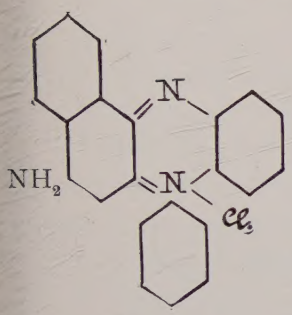
Nachfolgende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Dr. F. Kehrmann im chemischen Laboratorium der Universität Genf im Laufe des Sommersemesters 1896 und Wintersemesters 1896/97 ausgeführt.

Möge es mir hier erlaubt sein, sowohl Herrn Dr. F. Kehrmann als auch Herrn Prof. Graebe den wärmsten Dank auszusprechen für ihre Bemühungen, die sie mir im Laufe der nachfolgenden Untersuchungen angedeihen liessen.

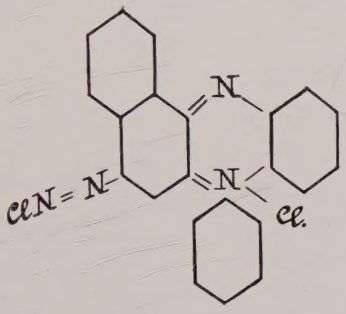
Wilhelm Helwig.

Einleitung.

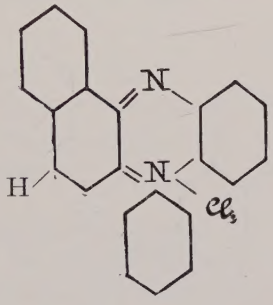
Vor einiger Zeit wurde in den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft[1]) die Mitteilung gemacht, dass Aposafranin und Rosindulin in schwefelsaurer Lösung diazotirbar sind und diese Diazoverbindungen mit Alkohol in normaler Weise reagiren unter Ersetzung des Diazo-Restes durch Wasserstoff. Aus Aposafranin entstehen so die Salze des bisher unbekannten Phenylphenazoniums, aus Rosindulin die Salze des Phenylnaphthophenazoniums. Hiernach ergiebt sich beispielsweise zwischen Rosindulinchlorid und Phenylnaphthophenazoniumchlorid die folgende Beziehung:



Rosindulinchlorid.



Diazochlorid.



Azoniumchlorid.

Durch diese Umwandlung war die Zugehörigkeit der Induline und Safranine zu den Azoniumverbindungen nachgewiesen. Die erstern erscheinen demnach als Amino-Derivate der letztern.

Um nun noch auf anderm Wege die Zusammengehörigkeit der so durch Entamidirung von Indulinen und Safraninen erhaltenen Azoniumverbindungen mit den unter Anwendung der Witt'schen Reaktion[2]) synthetisch dargestellten Azoniumkörpern nachzuweisen, sollte versucht

[1]) Berichte 29. 2316.

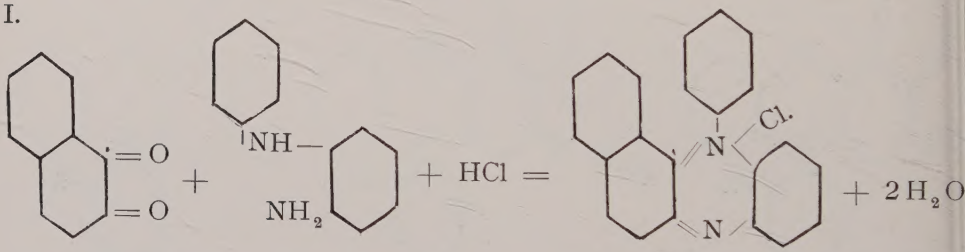
[2]) Berichte 20. 1183.

werden, eben die aus Safraninen und Indulinen erhaltenen Azonium-Verbindungen vermittelst genannter Reaktion synthetisch darzustellen. Das Phenylphenazonium sollte sich z. B. aus o-benzochinon und phenyl-o-phenylendiamin, das Phenylnaphthophenazonium aus β-naphthochinon mit demselben Diamin darstellen lassen.

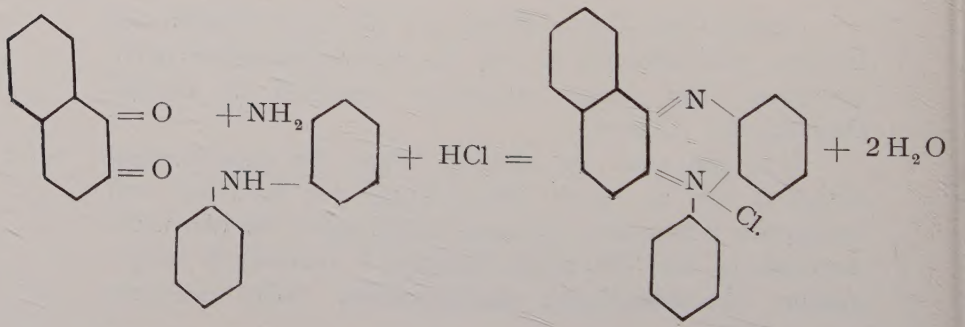
Da o-benzochinon bisher nicht zugänglich ist, konnte die Synthese des Phenylphenazoniums nicht ausgeführt werden. Andererseits hatte die schon früher von Kehrmann[1]) ausgeführte Kondensation des β-naphthochinons mit dem genannten Diamin in schlechter Ausbeute zu einer Azoniumverbindung geführt, die ihren Eigenschaften und Reaktionen nach von dem Phenylnaphthophenazonium aus Rosindulin verschieden war.

Nun sind aber theoretisch für den Kondensationsverlauf zwischen β-naphthochinon und dem angeführten Diamin die durch nachfolgende Gleichungen repräsentirten beiden Möglichkeiten vorhanden:

I.



II.



[1]) Privatmitteilung.

Das nach Gleichung I gebildete Produkt ist von dem aus Rosindulin erhaltenen verschieden, das nach Gleichung II entstandene dagegen damit identisch.

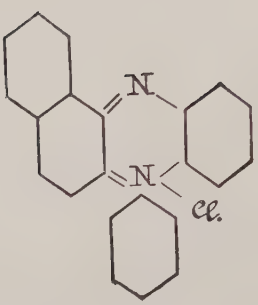
Zur endgültigen Entscheidung der Frage nach dem Verlauf der Kondensation zwischen β-naphthochinon und phenyl-o-phenylendiamin, und zur Aufklärung der Konstitution der entstehenden Verbindungen habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Kehrmann seine Versuche wieder aufgenommen und die in Frage kommenden Verhältnisse eingehend studirt.

Hiebei zeigte es sich, dass diese Reaktion in der That entsprechend den beiden theoretischen Möglichkeiten verläuft, dass aber der nach Gleichung I gebildete Körper Hauptprodukt der Reaktion ist, während das der Gleichung II entsprechende Produkt in relativ sehr geringer Menge entsteht.

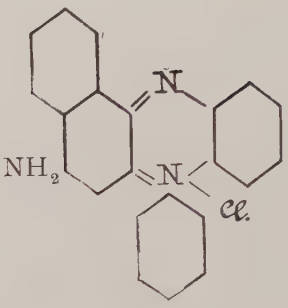
Letzteres ist aber mit dem aus Rosindulin durch Entamidirung erhaltenen Phenylnaphthophenazonium identisch, wodurch der Beweis geführt ist, dass die durch Entamidirung aus den Indulinen und Safraninen erhaltenen Azoniumverbindungen mit dem synthetisch nach Witt dargestellten zusammen derselben Körperklasse angehören.

In zweiter Linie habe ich die Einwirkung von Ammoniak, fetten und aromatischen Aminen auf das Isophenylnaphthophenazonium näher studirt, (so nenne ich von nun an das mit dem aus Rosindulin erhaltenen Phenylnaphthophenazonium isomere Hauptprodukt der Reaktion zwischen β-naphthochinon und phenyl-o-phenylendiamin) wobei sich zeigte, dass in ganz gleicher Weise, wie bei der Einwirkung von Aminen auf Phenylnaphthophenazonium Körper der Rosindulin-Reihe entstehen, hier Derivate eines isomeren Rosindulin, resp. dieses Isomere selbst gebildet werden.

An welcher Stelle des Moleküls die Substitution durch Amin-Reste erfolgt, habe ich nicht festgestellt; da indessen bei der in Frage kommenden Reaktion das Phenylphenazonium und Phenylnaphthophenazonium immer in Parastellung zu Azinstickstoff substituirt werden:

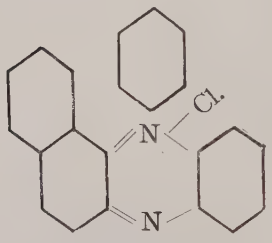


liefert

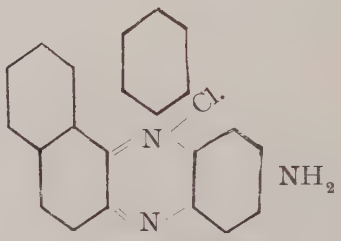


Naphthophenazoniumchlorid. Rosindulinchlorid.

so ist es wahrscheinlich, dass die Beziehungen des neuen Isorosindulin und seiner Derivate zu dem Phenylisonaphthophenazonium durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



liefert



Phenylisonaphthophenazoniumchlorid. Isorosindulinchlorid.

Der direkte Beweis für letztere Auffassung könnte wohl nur durch direkte Synthese dieses Isorosindulins aus β-naphthochinon mit einem entsprechend amidirten Phenylphenylendiamin von bekannter Stellung der Amidogruppe geliefert werden, eine Aufgabe, deren Lösung spätern Versuchen vorzubehalten ist.

Im nachfolgenden experimentellen Teile beschreibe ich zunächst die Darstellung und Reinigung der beiden isomeren Reihen von Naphthophenazoniumsalzen und dann die daraus durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen gebildeten Substanzen.

A. Einwirkung von β-naphthochinon auf Phenyl-o-phenylendiamin.

I. Darstellung des Eisendoppelsalzes des Phenylisonaphthophenazoniumchlorids.

Nach einer Reihe von Versuchen, in denen die Darstellungsbedingungen variirt wurden, fand ich, dass mit nachfolgender Methode das beste Resultat erzielt wurde:

12 grs β-naphthochinon werden in circa 100 ccm absolutem Alkohol suspendirt und mit Eis auf 0^0 C. abgekühlt; hierauf 11 grs Amidodiphenylaminchlorhydrat, ebenfalls in Alkohol suspendirt, portionenweise hinzugesetzt, und das ganze für 24 Stunden unter zeitweisem Schütteln im Eiswasser stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung mit 2—3 ccm Salzsäure angesäuert und mit viel Wasser versetzt, wobei sich sofort ein flockiger, braungelber Niederschlag bildet, der nach einigem Stehen abfiltriert werden kann; das Filtrat wird mit konzentrirter $Fe_2\ Cl_6$ Lösung versetzt, wonach auf Zusatz von genügend viel konzentrirter Salzsäure das Eisendoppelsalz als gelblich brauner, pulverig kristallinischer Niederschlag sich ausscheidet. Derselbe wird abgesaugt, mit 20-prozentiger Salzsäure ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisirt; da der Körper in diesem Lösungsmittel ziemlich schwer löslich ist, thut man gut, eine zur vollkommenen Auflösung unzureichende Menge Alkohol zu verwenden, zum Sieden zu erhitzen, von dem ungelösten Anteil durch ein Filter abzudekantiren; das Filtrat saugt man nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Kristallen ab und verwendet es von Neuem zur Extraktion des Hauptniederschlags. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation gelingt es, eine verhältnissmässig grosse Menge dieses Salzes mit Hülfe einer geringen Quantität Lösungsmittel umzukristallisiren; zur Darstellung ganz analysenreinen Materials wurde ein Teil davon noch-

mals aus Alkohol umkristallisirt; so wurden orangerote, glänzende, blättrige Kristalle erhalten, welche bei 200,5° C. scharf schmelzen und zur Analyse bei 110° C. getrocknet wurden.

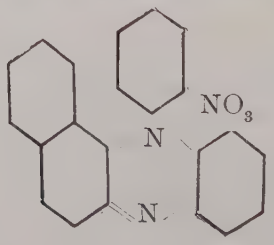
I. 0,1578 gr gaben 0,2980 CO_2
II. 0,2410 gr „ 0,0390 Fe_2O_3
III. 0,2410 gr „ 0,2738 AgCl
IV. 0,1664 gr „ 9,2 ccm N bei 18.5° C. und 734,5 mm.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$	I.	II.	III.	IV.
C = 52,28%	51.51			
Fe = 11,09%		11.33		
Cl = 28,12%			28.11	
N = 5,54%				6.10.

Es liegt deshalb ein normal zusammengesetztes Eisendoppelsalz vor. Die Ausbeute betrug in einem speziellen Falle ausgehend von 11 grs Amidodiphenylaminchlorhydrat 20 grs Eisendoppelsalz, entsprechend 74% der Theorie.

Gelegentlich der Darstellung und Reinigung des Eisendoppelsalzes wurde die Gegenwart eines zweiten Isomeren nicht beobachtet. Das durch Umkristallisiren gereinigte Produkt war von dem früher beschriebenen Eisendoppelsalze des Phenylnaphthophenazonium in Eigenschaften und Reaktionen total verschieden, sodass es zuerst den Anschein hatte, wie wenn diese Verbindung das ausschliessliche Produkt der Reaktion sei. Erst gelegentlich der im nachstehenden Kapitel beschriebenen Darstellung und Reinigung des Nitrats wurde die Gegenwart von Phenylnaphthophenazonium im Reaktionsprodukt bemerkt.

II. Phenylisonaphthophenazoniumnitrat.



Zur Darstellung dieses Salzes habe ich mich anfänglich des Eisendoppelsalzes bedient, es jedoch später für vorteilhafter gefunden, dasselbe direkt aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung des Rohproduktes der Reaktion durch Fällen mit $NaNO_3$ darzustellen. Nachstehend seien die beiden Methoden beschrieben:

1. Das Eisendoppelsalz wird in möglichst wenig Wasser gelöst und das Eisen durch Ammoncarbonat bis zu eben sichtbarer alkalischer Reaktion unter peinlicher Vermeidung eines Ueberschusses gefällt, worauf die Lösung sofort abfiltrirt werden muss, da die Azoniumbase durch längere Berührung mit überschüssigem Ammoncarbonat allmählich zersetzt würde. Man filtrirt direkt in eine stark verdünnte Lösung von Salpetersäure und fügt hierauf Natriumnitrat bis zur Sättigung hinzu, wodurch das Nitrat nach einigem Stehen als rotgelber kristallinischer Niederschlag fast vollständig ausgeschieden wird. Die so erhaltenen Kristalle werden nach dem Absaugen aus möglichst wenig Alkohol umkristallisirt. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen ein weniger reines Produkt.

2. Die, wie es gelegentlich der Darstellung des Eisendoppelsalzes angegeben wurde, erhaltene wässerige, alkoholische Lösung des Chlorids, welche auffallenderweise stets schwache, aber doch deutlich sichtbare Fluoreszenz zeigte, während das daraus erhaltene Eisendoppelsalz dieselbe nicht mehr besass, wurde direkt mit $NaNO_3$ ausgesalzen und der erhaltene Niederschlag der fraktionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Die ersten Fraktionen stimmten mit dem aus dem Eisendoppelsalze durch Umsetzung mit $(NH_4)_2CO_3$ dargestellten Nitrat vollkommen überein und zeigten keine Fluoreszenz, während die Mutterlauge dieselben beibehielt; die letztere Fraktion war von nicht einheitlichem Aussehen und gab eine fluorenszierende Lösung; die Vermutung, dass darin das isomere Nitrat des Phenylnaphthophenazoniums enthalten sei, bestätigte sich alsbald, als die alkoholische Lösung einer Probe mit etwas NH_4OH versetzt wurde, wobei sich dieselbe blutrot färbte und die karakteristische Fluoreszenz des Rosindulins annahm. Reines Isonitrat dagegen giebt mit NH_4OH viel

langsamer eine nicht fluoreszierende violettrote Lösung. Zur absoluten Gewissheit wurde die Gegenwart des Phenylnaphthophenazoniums gelegentlich der Darstellung des Dimethylaminderivats, wobei Rosindon isolirt werden konnte (vergl. weiter unten). Der Schmelzpunkt des reinen Isonitrats liegt bei 229° C.; das Salz zersetzt sich bei 236° C.

Zur Analyse wurde bei 110° C. getrocknetes, fein gepulvertes Salz angewandt.

I. 0,1616 gr gaben 0,4258 CO_2 und 0,0662 H_2O
II. 0,1974 gr „ 22.2 ccm N bei 21° C. u. 726 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{15}N_2NO_3$	I.	II.
C = 71,54%	71,86%	
H = 4,07%	4,55%	
N = 11,38%		12,20%

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösungen sind rotgelb, zeigen keine Fluoreszenz. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche durch Verdünnung mit Wasser in gelbrot umschlägt.

Phenylisonaphthophenazoniumchlorid-platinchlorid.

$$(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot PtCl_6.$$

Die wässerige, heisse Lösung von reinem Nitrat wird tropfenweise mit Wasserstoff-Platinchlorid versetzt, wodurch das Doppelsalz quantitativ als orangegelbes Kristallpulver ausfällt; dasselbe wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zur Analyse bei 110° C. getrocknet.

0,3080 gr gaben 0,0580 Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{15}N_2)_2PtCl_6$	
Pt = 19,00%	18,82%

Das Salz ist in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

Phenylisonaphthophenazonium bichromat.

$(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$.

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Platindoppelsalzes und versetzt die Lösung des Nitrats mit einer Lösung von Kaliumbichromat, wobei das Salz als scharlachrotes kristallinisches Pulver sich niederschlägt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde das Salz zur Analyse bei 110° C. getrocknet.

0,2404 gr gaben 0,0440 Cr_2O_3

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$	
Cr_2O_3 = 18,31 %	18,31 %

Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen ziemlich löslich.

Phenylisonaphthophenazonium chloridgoldchlorid.

$C_{22}H_{15}N_2 \cdot AuCl_4$.

Dieses Salz gleicht durchaus dem Platinsalze und wurde auch wie dieses erhalten.

Die orangegelben Kristalle wurden bei 110° C. zur Analyse getrocknet.

0,3550 gr gaben 0,1077 Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{15}N_2 \cdot AuCl_4$	
Au = 30,48 %	30,35 %.

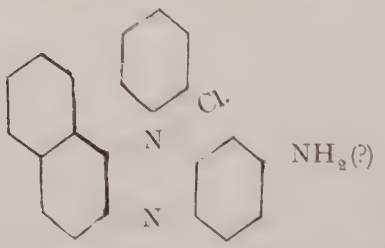
Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 240° C.

Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkaliumlösung zur Lösung des Nitrats als dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher kristallinischer Niederschlag aus;

Quecksilberchlorid fällt ein ebenfalls wasserunlösliches Doppelsalz, welches aus viel siedendem Alkohol in Gestalt rotgelber, glänzender Prismen erhalten wurde.

B. Einwirkung von Aminen auf die Salze des Phenylisonaphthophenazoniums.

1. Einwirkung von Ammoniak. Isorosindulinchlorid.



Das reine Eisendoppelsalz wird mit möglichst wenig Alkohol unter Zusatz von Wasser gelöst, worauf man ein Viertel des Gesammtvolumens konzentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und 24 Stunden stehen lässt; hierauf wird das Ganze in weite Porzellanschaalen gegossen, um den Alkohol und das Ammoniak langsam an der Luft verdunsten zu lassen. Der Rückstand wird mit siedendem Wasser ausgezogen, solange die Lösung sich noch rot färbt. Das so erhaltene Filtrat wird dann kochend heiss mit so viel festem NaCl versetzt, dass eben eine Kristallisation beginnt und dann erkalten gelassen, wobei das Isorosindulinchlorid in Gestalt kleiner Kristallnadeln fast vollständig ausfällt. Dasselbe wurde zur Analyse aus wenig Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkristallisirt und bei 120° C. getrocknet.

I. 0,1690 gr gaben 0,4555 CO_2 und 0,0763 H_2O
II. 0,2037 gr „ 21,3 ccm N bei 16° C. u. 729 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}N_3Cl$	I.	II.
C = 73,85%	73,50%	
H = 4,47%	5,01%	
N = 11,74%		11,685%

Die Ausbeute betrug in dem gegebenen Falle von 20 grs Eisendoppelsalz ausgehend ungefähr 3 grs Isorosindulinchlorid, entsprechend 21% der Theorie.

Das neue Isorosindulinchlorid löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit violettstichig fuchsinroter Farbe und schwacher Fluoreszenz.

Die wässrige Lösung des Isorosindulinchlorids gab die folgenden Reaktionen:

Bei Behandlung mit englischer Schwefelsäure tritt eine violettbraune Färbung ein, die bei Verdünnung mit Wasser zunächst grün, dann über blaugrün in violettrot übergeht.

Mit Jodkaliumlösung bildet sich ein rotvioletter flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser wenig löslich ist. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid fällt das Quecksilberdoppelsalz als flockiger, rotvioletter Niederschlag aus, der beim Erwärmen oder längerem Stehen in kleine Nadeln übergeht; ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser wenig löslich.

Mit Kaliumbichromat entsteht ein Chromat als flockiger violettbrauner Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich ist.

Mit Ammoniak in verdünnter Lösung tritt nicht sofort ein Niederschlag ein, derselbe erscheint jedoch nach kurzem Stehen oder Erwärmen.

Natronlauge verursacht einen violetten Niederschlag der Base, welche sich mit fuchsinroter Farbe in Aether löst.

Natriumkarbonat giebt keinen Niederschlag in der Kälte, in der Hitze fällt die Base aus. Die in Wasser löslichen Salze der Base schmecken bitter; dieses Isorosindulin besitzt demnach, abgesehen von seiner Nuance, in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Rosindulin.

Isorosindulinchloridplatinchlorid.

$$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6.$$

Die wässerige heisse Lösung von reinem Isorosindulinchlorid wird tropfenweise mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt, wodurch das Platindoppelsalz als violettrote nadelförmige Kristalle ausfällt; dasselbe wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zur Analyse bei 120° C. getrocknet:

0,1129 gr gaben 0,0205 gr Pt.

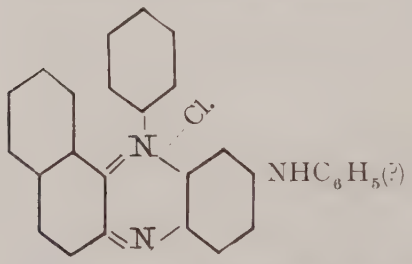
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$	
Pt = 18,37 %	18,17 %.

Isorosindulinnitrat.

$C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$.

Kristallisirt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur konzentrirten Lösung des Chlorids in kupferglänzenden gut ausgebildeten langen Nadeln und ist in reinem Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Salpetersäure dagegen sehr schwer löslich.

2. Einwirkung von Anilin.
Phenylisorosindulinchlorid.



3,2 grs Eisendoppelsalz wurden in Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, 8 grs Anilin hinzugesetzt und so lange im offenen Kolben stehen gelassen, bis die Lösung rein intensiv dunkelblau geworden war. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd abfiltrirt und in flachen Porzellanschaalen bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand wurde in viel siedendem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung noch heiss mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid des Farbstoffes so gut wie quantitativ, als schweres kupferglänzendes Kristallpulver ausfällt. Die Ausbeute ist die theoretische. Zur Analyse wurde ein wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisirtes Präparat bei 110°—120° C. getrocknet:

I. 0,1214 gr gaben 0,3452 CO_2 und 0,0586 H_2O.
II. 0,2094 gr „ 19 ccm N bei 18° C. und 720 mm.
III. 0,3590 gr „ 0,1208 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{28}H_{20}N_3Cl$.	I.	II.	III.
C = 77,51%	77,57%		
H = 4,61%	5,36%		
N = 9,68%		9,97%	
Cl = 8,19%			8,32%

Die Bestimmung des Chlors wurde wie folgt ausgeführt:

Die Substanz wurde auf dem Wasserbade mit viel Wasser unter Zusatz von 2—3 Tropfen Schwefelsäure bis zur Auflösung digerirt. Dann versetzt man mit Na_2CO_3 in geringem Ueberschuss, wodurch die Base als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag der Base verhält sich ungefähr wie Silberchlorid und darf nicht eher abfiltrirt werden, als bis er sich vollständig zusammengeballt hat. Nach dem Filtriren wird er mit Wasser unter Zusatz von Na_2CO_3 gewaschen. Hierauf wird das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt, wobei das Silberchlorid, durch etwas organische Substanz gefärbt, ausfällt. Man erwärmt, bis sich alles Silberchlorid zusammenballt, dekantirt die überfliessende Lösung ab; das Silberchlorid wird mit einer Lösung von Salpetersäure (gleichen Mengen Wasser und konzentrirte Salpetersäure) und einem Tropfen Silbernitrat behandelt, erhitzt, mit Wasser verdünnt und abfiltrirt.

Durch Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure lässt sich die Base wieder in das Chlorid zurückverwandeln.

Das Chlorid des Phenylisorosindulin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich gut mit rein blauer Farbe löslich; die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz.

Die braune Lösung in englischer Schwefelsäure wird bei Verdünnung mit Wasser zunächst grün und dann blau, wobei das Sulfat ausfällt.

Mit $K_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$ und KI Lösungen giebt die wässerige Lösung des Chlorids in Wasser unlösliche blaue Niederschläge.

Auch das Nitrat des Phenylisorosindulin ist in Wasser äusserst schwer löslich.

Phenylisorosindulinchloridplatinchlorid.

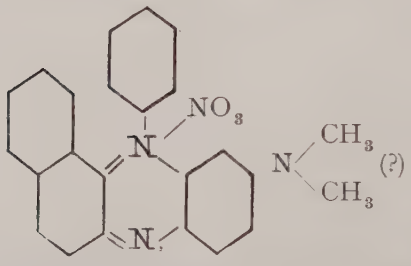
$(C_{28}H_{20}N_3)_2\ PtCl_6$.

Die wässerige heisse Lösung des reinen Phenylisorosindulinchlorid wird tropfenweise mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt, wobei das Platindoppelsalz als blaue Kristalle ausfällt. Dasselbe wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser bei 120° C. zur Analyse getrocknet:

0,0640 gr gaben 0,0104 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{28}H_{20}N_3)_2\ PtCl_6$	
Pt = 16,15 %	16,25 %.

3. Einwirkung von Dimethylamin. Dimethylisorosindulinnitrat.



1,5 grs Phenylisonaphthophenazoniumnitrat wurden in Alkohol unter Zusatz von Wasser gelöst, zu welcher Lösung einige Tropfen 33 % Dimethylaminlösung hinzugefügt wurden; das Ganze wird in eine grosse Porzellanschale gegossen und während 2—3 Tagen an der Luft stehen gelassen, bis aller Alkohol langsam verdunstet ist; das zurückbleibende Salz wird mit wenig Wasser heiss extrahirt und filtrirt; zu dem Filtrat fügt man einige Tropfen Salpetersäure, wobei das Nitrat sich in kupferglänzenden, indigoblauen Kristallen ausscheidet.

In dem beim Extrahieren mit Wasser bleibenden unlöslichen Rückstande ist noch eine gewisse Quantität Substanz eingeschlossen, welche sich auf folgende Weise gewinnen lässt:

Das Filter wird nochmals mit wenig Alkohol extrahiert, wobei alles in Lösung geht; der Ueberschuss von

Alkohol wird abgedampft, dann Wasser in kleiner Menge hinzugefügt und 1 Tropfen Salpetersäure hinzugegeben. Ein violettes Nebenprodukt bleibt hierbei ungelöst und wird, nachdem der Rest des Alkohols abgedampft ist, abfiltrirt. Beim nochmaligen Umkristallisiren erhält man indigoblaue Kristalle mit metallischem Glanze. Das Salz schmilzt bei 220° C. unter Zersetzung. Zur Analyse wurde es bei 140—145° C. getrocknet:

0,1558 gr gaben 19,8 ccm N bei 17° C. und 739,7 m.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{20}N_3NO_3$	
N = 13,60%	14,29%.

Dimethylisorosindulinchloridgoldchlorid.

$C_{24}H_{20}N_3AuCl_4$.

Das Dimethylisorosindulinnitrat wird in Wasser gelöst und zur Lösung Goldchlorid tropfenweise hinzugefügt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet; die Kristalle schmelzen bei 200—203° C. unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet:

0,0916 gr gaben 0,0262 gr Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{20}N_3AuCl_4$	
Au = 28,60%	28,61%.

Dimethylisorosindulinchloridplatinchlorid.

$(C_{24}H_{20}N_3)_2\ PtCl_6$.

Zur heissen, wässerigen Lösung von Dimethylisorosindulinnitrat wird solange Wasserstoffplatinchlorid tropfenweise hinzugefügt, als sich noch ein Niederschlag bildet; dieser wird nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zur Analyse bei 120° C. getrocknet.

0,1630 gr gaben 0,0284 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{24}H_{20}N_3)_2PtCl_6$.	
Pt = 17,53%.	17,42%.

Schlusswort.

Die Salze des Phenylisonaphthophenazoniums verhalten sich nach den Resultaten vorstehender Versuche gegen Ammoniak und Amine genau wie die Salze des Phenylnaphthophenazoniums, indem Wasserstoffatome durch die Reste des angewandten Amins ersetzt werden.

Während festgestellt ist, dass im Phenylnaphthophenazonium bei der betreffenden Reaktion die im Naphthalinkern befindliche p. Stelle zum Azinstickstoff substituirt wird, ist in den Phenylisonaphthophenazoniumsalzen diese Stelle durch den zweiten Benzolkern des Naphthalins bereits besetzt. Es kann daher die Substitution, wenn dieselbe im Naphthalinkern stattfindet, nur noch in o-Stellung zum Azinstickstoff vor sich gehen, dagegen in p-Stellung zu demselben, wenn der gegenüberliegende Benzolkern angegriffen wird.

Die endgültige Entscheidung dieser Frage wird sich jedenfalls nur durch direkte Synthese der an den betreffenden Stellen substituirten Isorosindulinen erbringen lassen.

Ohne Rücksicht auf den Ort der Substitution geht aus dem Verhalten der Isonaphthophenazoniumderivate deren chinoïde Natur hervor, da die betreffende Einwirkung ganz analog der Einwirkung von Aminen auf Chinone verläuft.

Was die Nuance der erhaltenen Isorosindulinderivate betrifft, so ist es interessant, dass, während das betreffende Isorosindulin selbst noch rot, wenn auch stark violettstichig rot gefärbt ist, dessen Methyl- und Phenylderivate reine blaue Farbstoffe sind. Im Gegensatze hierzu weisen die meisten bisher bekannten Mono-aminoazonium-Verbindungen rote bis höchstens rotviolette Nüançen auf.